

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

LIBEREC 2013

LENKA HLUBUČKOVÁ

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ



Studijní program: B3107 Textil
Studijní obor: 3107R007 Textilní marketing

**UHLÍKOVÁ VLÁKNA,
JEJICH ZPRACOVÁNÍ A VYUŽITÍ V ČESKÉ REPUBLICE**

**THE CARBON FIBRES,
THEIR PROCESSING AND USING IN THE CZECH
REPUBLIC**

Lenka Hlubučková
KHT - 924

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Miroslava Maršálková, Ph.D.

Rozsah práce:

Počet stran textu: 31

Počet obrázků: 19

Počet tabulek: 7

Zadání bakalářské práce

(vložit originál)

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že předložená bakalářská práce je původní a zpracovala jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem v práci neporušila autorská práva (ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb. O právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

Souhlasím s umístěním bakalářské práce v Univerzitní knihovně TUL.

Byla jsem seznámena s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé bakalářské práce a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé bakalářské práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědoma toho, že užít své bakalářské práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

V Liberci dne

.....
Podpis

Poděkování

Ráda bych poděkovala především vedoucí své bakalářské práce Ing. Miroslavě Maršákové, Ph.D. za cenné připomínky při psaní této práce. Velký dík patří také Ing. Tomáši Drbohlavovi za poskytnuté vzorky materiálů a konzultace.

Chtěla bych také poděkovat Ing. Petře Grabmüllerové za psychickou podporu, kterou mi během celého mého studia věnovala, a bez které by tato práce nevznikla.

Lenka Hlubučková

Anotace

Tato bakalářská práce se zabývá způsoby výroby uhlíkových vláken v závislosti na zvoleném prekurzoru, jejich rozdělením podle získaných mechanických vlastností a rozdíly v jejich použití.

Teoretická část práce obsahuje přehled světových výrobců uhlíkových vláken a v praktické části byl proveden průzkum českých zpracovatelů uhlíkových vláken se záměrem zjištění, jaké typy vláken se v České republice využívají. Práce také obsahuje informace o aktuálním výzkumu a inovacích v oblasti výroby a využití uhlíkových vláken.

Annotation

This bachelor thesis focuses on different methods of carbon fibre manufacturing in relation to a specific raw material, division of carbon fibres according to mechanical properties and differences in their use.

The theoretical part of the thesis presents an overview of global carbon fibre manufacturers. In the practical part, interviews with the Czech carbon fibre processors have been carried out in order to identify what type of fibres are used in the Czech Republic. In addition, the thesis contains information about current research and innovation in carbon fibre use and manufacturing.

Klíčová slova

Uhlík, uhlíkové vlákno, modul pružnosti, výrobci uhlíkových vláken, kompozity

Key words

Carbon, Carbon fiber, Tensile modulus, Carbon fiber manufacturers, Composites

Použité zkratky a symboly

CFRP	carbon fiber reinforced polymer	vyztužený kompozitní materiál
DLC	diamond like carbon	povrchová úprava
HT	high tensile	vysocepevná vlákna
HM	high Modulus	vlákna s vysokým modulem
IM	intermediate modulus	středně modulová vlákna
UHM	ultra high modulus	vlákna s velmi vysokým modulem
SBCF	Stretch-Broken Carbon Fiber	diskontinuální vl. porušena tahem
VGCF	Vapor Grown Carbon Fibers	vl. získaná výrobou z plynné fáze
PAN		polyakrylonitril
α		koeficient délkové teplotní roztlačnosti

Obsah

1	Úvod	13
2	Prvek uhlík	14
2.1	Modifikace uhlíku	15
2.1.1	Diamant	16
2.1.2	Grafit	17
2.1.3	Lonsdaleit	17
2.1.4	Fulleren	17
2.1.5	Grafen	19
2.1	Uhlíková vlákna	20
2.2.1	Výroba uhlíkových vláken	21
2.2.2	Vlákna na bázi PAN	22
2.2.3	Vlákna na bázi smol	24
2.2.4	Rozdělení uhlíkových vláken	25
2.2.5	Vlastnosti uhlíkových vláken	26
2.2.6	Užití uhlíkových vláken	28
3	Čeští zpracovatelé uhlíkových vláken	31
3.1	GRM Systems s.r.o.	33
3.1	Havel Composites CZ s.r.o.	34
3.1	DURATEC, s.r.o.	35
3.1	Carbonstar	36
3.4.1	Karbonové textilie z nabídky Carbonstar	37
4	Vývoj a inovace	38
4.1	Uhlíková vlákna vyráběná z odpadních plastů	38
4.1	Snížení hmotnosti vozidel použitím CFRP	39
4.1	Uhlíkové nanotrubičky	41
5	Závěr	43
	Použitá literatura	45
	Seznam obrázků	48
	Seznam tabulek	48

1 Úvod

Uhlíkové vlákno se stalo součástí našich běžných životů, aniž bychom si to ve většině případů uvědomovali. Bezesporu se jedná o materiál, který je díky svým fyzikálním vlastnostem využitelný v mnoha, někdy snad až nečekaných, odvětvích lidské činnosti.

Tato bakalářská práce si klade za cíl přinést přehled o samotné výrobě uhlíkových vláken, jejich zpracování a především možnostech využití.

V teoretické části této bakalářské práce jsou popsány jednotlivé modifikace uhlíku od dnes nejznámějších, jako jsou diamant a grafit po doposud poslední objevenou formu uhlíku, tzv. „*grafen*“, která je známa od roku 2004. Dále jsou v práci uvedeny a popsány technologické postupy výroby v závislosti na použitém prekurzoru, rozdělení uhlíkových vláken podle získaných parametrů, kde porovnávacím parametrem je modul pružnosti - Youngův modul, a přehled světových výrobců uhlíkových vláken.

Praktická část této bakalářské práce mapuje český trh – obchodníky či samotné zpracovatele uhlíkových vláken. Provedeným oslovením těchto společností byl proveden průzkum, na základě kterého byla zjištěna závislost tuzemských zpracovatelů a výrobců uhlíkových kompozit na importu uhlíkových vláken ze zahraničí. Obchoduje se s několika základními typy vláken, které se dělí podle síly a modulu pružnosti. Celých 90 % produkce tvoří vlákno 12K a 24k. Podle modulu pružnosti se dělí na nízko modulární, středně modulární a vysoko modulární, přičemž v každé skupině má každý výrobce jeden hlavní typ a několik vedlejších typů vláken, které se od sebe mírně liší.

V neposlední řadě se tato práce zabývá i pohledem do budoucnosti uhlíkových vláken. Popisuje především aktuální informace o vědě a výzkumu v této oblasti. Tak jako je tomu i v jiných oblastech, výzkum a vývoj uhlíkových vláken není rozhodně ukončeným procesem a nadále zůstává snahou vědeckých týmů zjednodušení, zefektivnění a zlevnění současných technologických postupů.

2 Prvek uhlík

Uhlík, jehož latinský název je Carboneum a chemická značka je C, tvoří základní stavební kámen všech organických sloučenin. Díky své atomové struktuře dokáže tvořit velké množství jak anorganických, tak především organických sloučenin, kterých je dnes známo přes 6 milionů a tento počet neustále roste.

V přírodě se uhlík vyskytuje například v karbonátových horninách, ve vzduchu jako oxid uhličitý, nebo v ropě, uhlí a zemním plynu. Dále můžeme nalézt uhlík v ryzím stavu jako grafit a diamant. [1]

Za co především můžeme být uhlíku vděční:

- nejpevnější vlákna
- nejlepší mazadlo (lubrikant) – grafit
- nejpevnější a nejtvrdší materiál – diamant
- nejlepší absorbent plynů – aktivní uhlí
- nejlepší heliovou bariéru – skelný uhlík
- nové objevy jako je molekula fullerenu, nanotrubic, nanopěny [2]

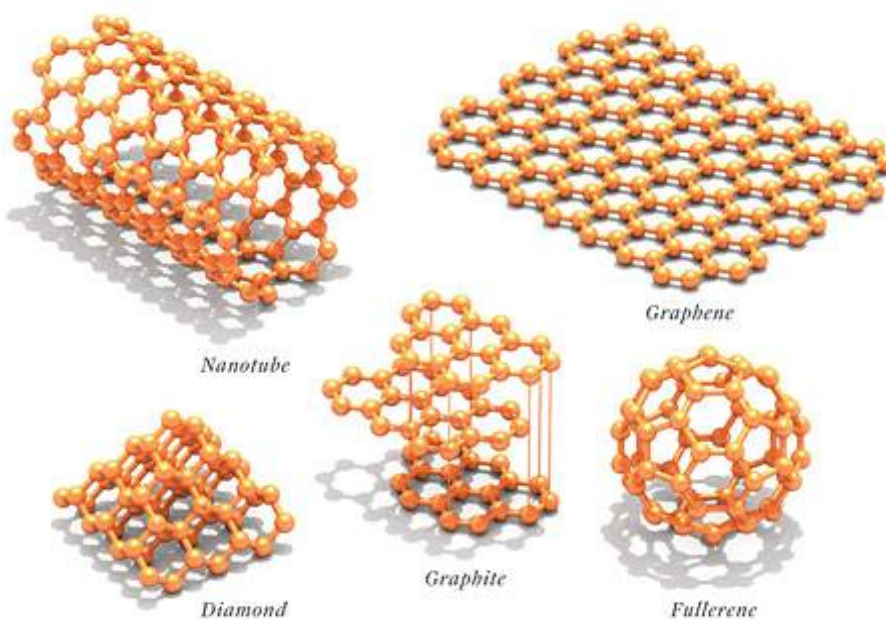
Uhlík v letopočtech:

- 1879 první uhlíkové vlákno (Edison)
- 50. léta průmyslová výroba uhlíkových vláken z viskózy
- 60. léta vývoj uhlíkových vláken na bázi PAN a izotropních smol
- 1965 první uhlíková vlákna z mezifázových smol
- 1970 zjištěna biokompatibilita uhlíku
- 80. léta vývoj diamond-like carbon (DLC)
- 1985 objev fullerenu
- 1991 objev uhlíkových nanotubic
- 1995 uhlíkové anody pro lithiové dobíjecí články
- 2001 monokrystaly z uhlíkových nanotubic
- 2002 použití diamantu na polovodičové součástky
- 2002 připravena uhlíková nanopěna
- 2003 použití fullerenu v medicíně
- 2003 tranzistor z uhlíkových nanotubic

- 2004 vlákno v žárovce z uhlíkových nanotrubic
- 2004 zjištěny paramagnetické vlastnosti uhlíkových nanopěn
- 2004 objev grafenu a jeho specifických vlastností [3]

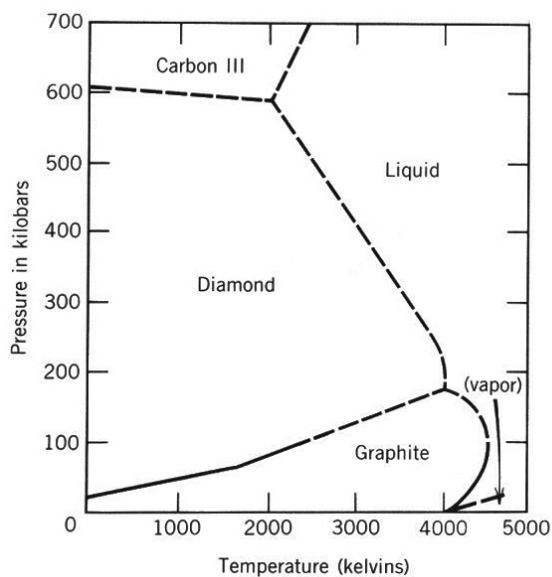
2.1 Modifikace uhlíku

Uhlík se vyskytuje v různých alotropických modifikacích, tj. v různých strukturálních formách, viz obrázek č. 1. K nejznámějším modifikacím uhlíku patří diamant a grafit. Jak bylo zmíněno výše, od roku 1985 se řadí ke známým alotropickým modifikacím uhlíku také fullereny a dále grafen, jenž byl objeven v roce 2004. Mineralogové také popsali krystalické modifikace lonsdaleit – hexagonální diamant a světlý alotrop chaoit. [2, 4]



Obr. 1 Modifikace uhlíku: uhlíková nanotrubička, grafen, diamant, grafit, fulleren [5]

Na obrázku č. 2 je fázový / stavový diagram polymerní přeměny uhlíku. Vyznačeny jsou pole stability grafitu, diamantu, uhlíkové taveniny a uhlíkové plynné fáze.

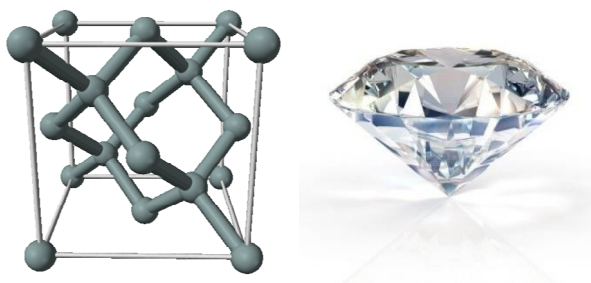


Obr. 2 Fázový diagram polymorfni přeměny uhlíku [6]

2.1.1 Diamant

Diamant je tvořen uhlíkem krystalizujícím v krychlové soustavě. Je nejtvrdším a velmi cenným přírodním nerostem. Díky své tvrdosti a výborné tepelné vodivosti se používají v nejrůznějších řezných a vrtných nástrojích. Práškový diamant, často vyráběný synteticky, slouží jako brusný materiál. Navzdory své vysoké tvrdosti je diamant křehký, průsvitný a díky vysokému indexu lomu (způsobující jeho třpyt) se využívá ve šperkařství (vybroušený diamant se označuje brilliant).

Mezi další charakteristické vlastnosti diamantu patří vysoká teplota tání i malá reaktivita. Na vzduchu diamant hoří na CO_2 , zahříváním nad $1\,800\text{ }^\circ\text{C}$ bez přístupu vzduchu přechází v druhou modifikaci – grafit. [7]



Obr. 3 Struktura diamantu, brilliant [8]

2.1.2 Grafit

Grafit, dříve tuha, je měkká, snadno štěpitelná látka s vrstevnatou strukturou (obrázek č. 4). Toto uspořádání umožňuje vzájemný posun jednotlivých vrstev a tím štěpitelnost grafitu.

Z grafitu se vyrábějí různé elektrody, žáruvzdorné materiály, tužky, mazadla, pigmenty a nátěrové hmoty. V jaderných elektrárnách se grafitové tyče užívají k zachycování a zpomalování neutronů, jako tzv. moderátory. [7]



Obr. 4 Struktura grafitu, grafit [9]

2.1.3 Lonsdaleit

Lonsdaleit, také nazývaný hexagonální diamant, je vzácnou velmi řídkou se vyskytující modifikací uhlíku. Původ přírodního lonsdaleitu je vysvětlován přeměnou grafitu při dopadech meteoritů.

2.1.4 Fulleren

Fullereny, obecný vzorec C_n , tvoří molekuly složené z dvaceti a více atomů uhlíku, často označované jako klastry, představující mnohostěny víceméně kulovitěho tvaru. Tyto molekuly jsou mimořádně odolné vůči vnějším fyzikálním vlivům. Zatím nejstabilnější známý fullerén je molekula obsahující 60 uhlíkových atomů.

Fullereny vznikají v elektrickém oblouku mezi grafitovými elektrodami, lze je též získat laserovým odpařováním grafitu. Výskyt přírodních fullerénů ve vesmíru byl prokázán v r. 2010 Spitzerovým teleskopem. Za objev a studium vlastností fullerénů byla v roce 1996 udělena Nobelova cena Robertu F. Curlovi a Richardu E. Smalleymu a Haroldu W. Krotoovi. [2, 10]

Vlastnosti fullerenů:

- velmi malá velikost molekuly (u C_{60} průměr 0,7 nm)
- mimořádná odolnost vůči vnějším fyzikálním vlivům – tlak, teplota
- supravodivost i při teplotách relativně vysoko nad absolutní nulou
- dobré elektrické vlastnosti
- některé organické deriváty fullerenů vykazují magnetické vlastnosti
- vykazují velmi širokou nelineární optickou reakci
- možnost vkládat do dutiny atomy jiných prvků pro optimalizaci vlastností
- možnost tvorby nespočtu derivátů navázáním různých funkčních skupin
- katalytické vlastnosti
- antioxidační vlastnosti
- antibakteriální vlastnosti

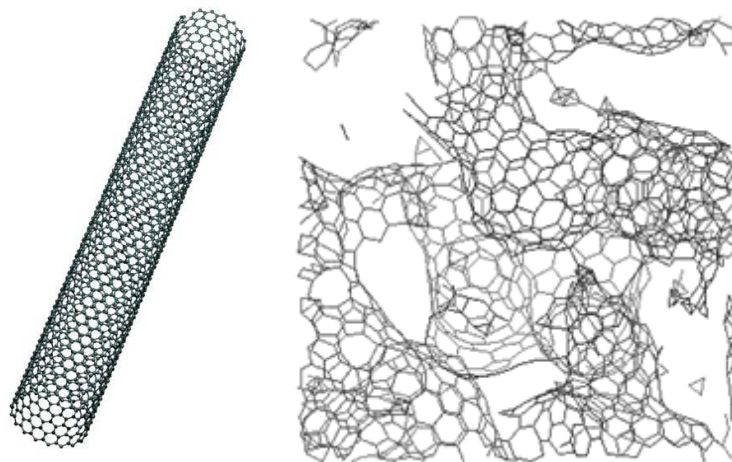
Využití fullerenů

- materiálové inženýrství - C_{70} jako aditivum do pneumatik; fullereny usazené do polymerní matrice
- lubrikanty, mazadla – fluorované fullereny
- katalyzátory reakcí v chem. průmyslu
- elektrotechnika - pevné disky, solární články, fotodetektory, vodíkové palivové články
- telekomunikační technologie
- antioxidanty – kosmetika – krémy proti stárnutí
- biofarmaceutika - neuroprotektory (vůči Alzheimerově a Parkinsonově nemoci) inhibitory HIV proteasy [11]

Z fullerenů se odvozují i uhlíkové nanotrubičky. Ty na jedné straně respektují hlavní topologický rys fullerenů - výstavba z proměnlivého počtu šestiúhelníků a dvanácti pětiúhelníků, jejich typickým tvarem je ale protažený válec. Nanotrubičky mají schopnost zachycovat velké objemy plynů, iontů, vyztužovat polymerní vlákna a sloužit jako základní materiál v nanotechnologiích.

Další formou uhlíku je mikrostruktura připomínající vzájemně pospojované sítě uhlíkových trubiček, tzv. uhlíková nanopěna. Na rozdíl od všech dosud známých

diamagnetických forem uhlíku vykazuje paramagnetické chování. Využívá se zejména v medicínské diagnostice, nebo při léčbě rakoviny. [12]

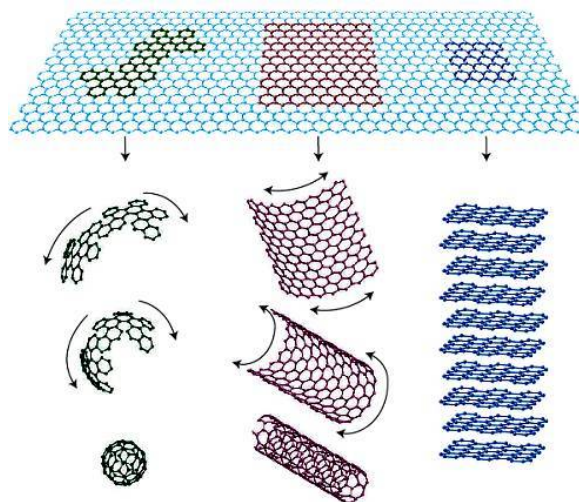


Obr. 5 Uhlíková nanotrubička, uhlíková nanopřena [12]

2.1.5 Grafen

Grafen je forma uhlíku, kterou tvoří jedna či několik málo vrstev rovinné sítě vzájemně propojených atomů uhlíku uspořádaných do tvaru šestiúhelníků. Lze jej považovat za základ uvedených uhlíkových nanomateriálů jako jsou fullereny a nanotrubičky. Grafen lze dělit dle počtu vrstev, pokud grafen obsahuje více než 10 vrstev, nazýváme jej grafitem.

Jedná se tedy o strukturní součást grafitu, která si vzhledem ke zvláštním fyzikálním vlastnostem, výborné tepelné vodivosti a využitelnosti pro mnohé elektronické a optické aplikace zasloužila vlastní název i Nobelovu cenu za fyziku v roce 2010 pro své objevitele.



Obr. 6 Grafen jako základ pro ostatní uhlíkové materiály: fulleren, nanotrubice a grafít [13]

2.1 Uhlíková vlákna

Uhlíkové vlákno je název dlouhého a tenkého vlákna o průměru 5 – 8 μm složeného převážně z atomů uhlíku. Atomy uhlíku jsou spojeny dohromady v mikroskopické krystaly, které jsou orientovány paralelně k dlouhé ose vlákna. Právě uspořádání krystalů zaručuje neuvěřitelnou pevnost v porovnání s hmotností vlákna.

První karbonové vlákno použil Edison pro svůj vynález žárovky s karbonizovaným bambusovým vláknem v roce 1879. V 60. letech minulého století probíhaly pokusy o pyrolýzu viskózních vláken, které vyvrcholily tím, že firma Union Carbide Corporation zavedla na trh kontinuální vlákna pod označením Thornel 25. [9] Dnes se viskózy již téměř nepoužívá, protože při přeměně za vysokých teplot dochází k velkým ztrátám hmoty - při karbonizaci viskózy na uhlíkové vlákno se přemění pouze 25 % hmoty původního vlákna. Dnes je 90 % uhlíkových vláken vyrobeno z polyakrylonitrilových vláken (PAN). Zbývajících 10 % je vyrobeno z viskózních vláken nebo jsou vyrobena ze smol dehtu, což jsou zbytky po krakování ropy.

Surovina používaná k výrobě uhlíkových vláken se nazývá prekurzor. Z prekurzorů se uhlíková vlákna vyrábějí řízenou pyrolýzou. Uhlíková vlákna nemohou být vyráběna stejným způsobem jako vlákna kovová, skelná, křemenná nebo vlákna polymerů, vzhledem k tomu, že uhlík netaje, není tažný a je dokonce odolný vůči rozpouštědlům. Více o samotné výrobě pojednává následující kapitola. [14, 15]

2.2.1 Výroba uhlíkových vláken

V polovině 20. století dochází k průmyslové výrobě uhlíkového vlákna pyrolýzou viskózy, tato vlákna byla uvedena na trh pod označením Thernol 25. Na počátku 60. let pak dochází k dalším velice úspěšným pokusům v oblasti pyrolýzy dalších organických vláken, kdy se jeví nejlepším polotovarem nebo-li prekurzorem pro výrobu vlákna polyakrylonitrilová (PAN).

Vlivem napětí při teplotách vyšších než 2000°C se zlepšují mechanické vlastnosti vláken z viskóзовého prekurzoru. PAN stabilizovaný oxidačním způsobem dosahuje také vynikajících mechanických vlastností. Počátkem 70. let přichází nástup uhlíkových vláken z isotropních smol. Následují experimenty na vylepšování kvality PAN prekurzoru se současným růstem mechanické pevnosti vláken a počátky uplatnění mezofázových smol. Uhlíková vlákna z par, díky rozpracování katalytických vlivů přechodných kovů (obzvláště železa) na kvalitu růstu vláken, postupně přecházely do průmyslových kapacit.

Po objevu fullerenu přicházejí na svět uhlíkové nanotrubice a vzniká tak plynulý přechod od kontinuálních uhlíkových vláken až po vlákna v nanorozměrech.

Výroba uhlíkových vláken v datech:

- 1879 – Edison – vlákno do žárovky – karbonizované bambusové vlákno
- 1957 – první průmyslová vlákna z viskózy (výtěžek 25 %)
- 1971 – v Japonsku – výroba z PAN (dnes cca 90 % vláken)
- 1976 – vlákna ze smol (izotropních nebo mezofázových)
- 90. léta 20. stol. – vlákna z fenol-aldehydových (novoloid) prekurzorů

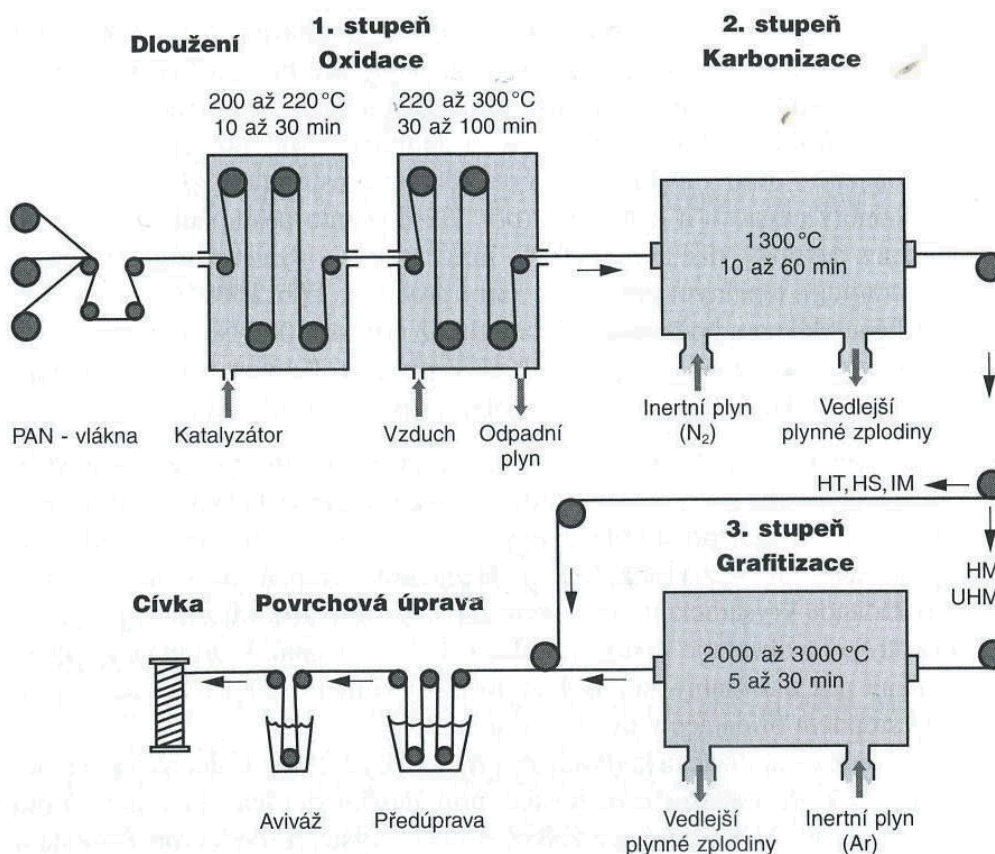
Způsob výroby uhlíkových vláken se liší v závislosti na použitém prekurzoru. Lze se tedy setkat s rozdílnými výrobními postupy u vláken na bázi PAN, smoly a mezofáze, viskózy a vláken charakteru whiskerů, připravovaných katalytickým rozkladem plynných uhlovodíků. Teoreticky je možné vyrábět uhlíková vlákna i z dalších prekurzorů, ty však většinou nejsou z ekonomického hlediska konkurenceschopné.

Jak je uvedeno v předchozí kapitole, dnes se viskóзовého prekurzoru již příliš nevyužívá, jelikož při přeměně za vysokých teplot dochází k velkým ztrátám hmoty.

Proto jsou následující kapitoly zaměřeny především na výrobu uhlíkových vláken z PAN a smol, která v dnešní době zaujímá cca 90 % výroby. [2, 15, 16]

2.2.2 Vlákná na bázi PAN

Uhlíková vlákna vyráběná na bázi PAN jsou v dnešní době nejrozšířenější, vyrábí se v široké škále vlastností. Prekurzorem je akrylové vlákno. Vzhledem k požadavku získat co nejvyšší pevnost a modul pružnosti podél osy výsledného vlákna, je nutné uspořádat silné vazby mezi atomy uhlíku právě do tohoto směru. Schéma výroby uhlíkových vláken na bázi PAN je znázorněno na obrázku č. 7.



Obr. 7 Výroba uhlíkových vláken z PAN [15]

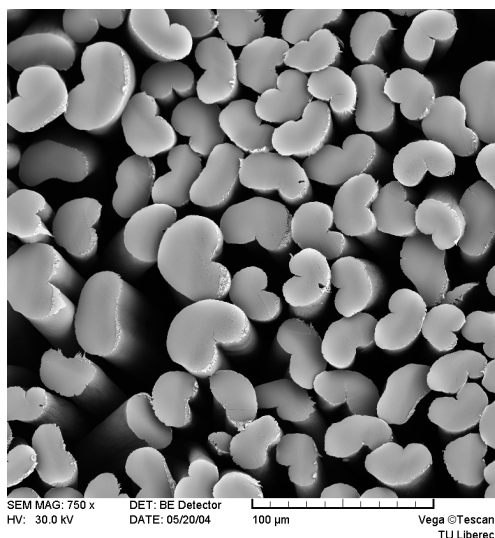
Postup výroby uhlíkových vláken z PAN prekurzoru lze rozdělit do tří etap: stabilizace, karbonizace a grafitizace.

Při stabilizaci je prekurzor převeden na netavitelné vlákno, které je termálně stabilní a karbonizovatelné s dostatečným výnosem uhlíku. Stabilizace probíhá na vzduchu při teplotách 200 až 300 °C za působení tahového napětí (retikulace).

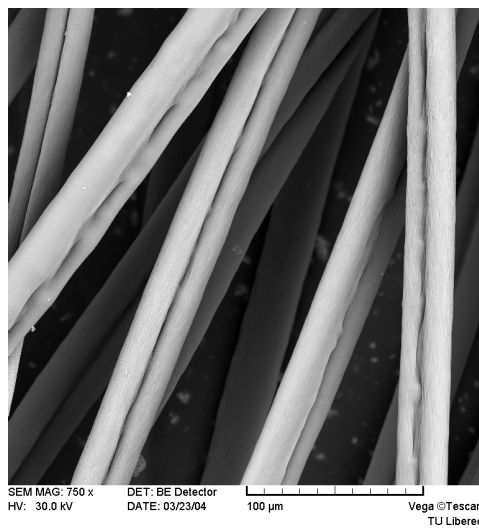
Během tohoto procesu dochází k vytvoření kyslíkových můstků, které stabilizují strukturu vlákna a zamezí jeho měknutí během karbonizace, které by mohlo vést až k případnému spojení vláken.

Stabilizovaná vlákna jsou v atmosféře tvořené inertním dusíkem pyrolyzována za uvolňování těkavých toxických sloučenin (kyselina kyanovodíková). Karbonizace (odstraní se vodík a sníží obsah dusíku a kyslíku, 80 až 95 % hmoty tvoří uhlík) probíhá obvykle v rozmezí teplot 1100 – 1400 °C.

PAN vlákna jsou negrafitovatelná, ale v tomto případě označuje termín grafitizace termální operaci probíhající za teplot kolem 2500 °C, při kterých dochází ke zlepšení uspořádání a nárůstu grafenových vrstev až do délky desítek nanometrů. Celý tento proces probíhá v přítomnosti inertních plynů jako dusík nebo argon v indukčních pecích. Výsledkem grafitizace je zlepšení modulu pružnosti. [15, 16] Na obrázku č. 8 je znázorněno PAN vlákno, používané jako základní surovina pro výrobu uhlíkových vláken.



Obr. 8a PAN vlákno – příčný řez [17]



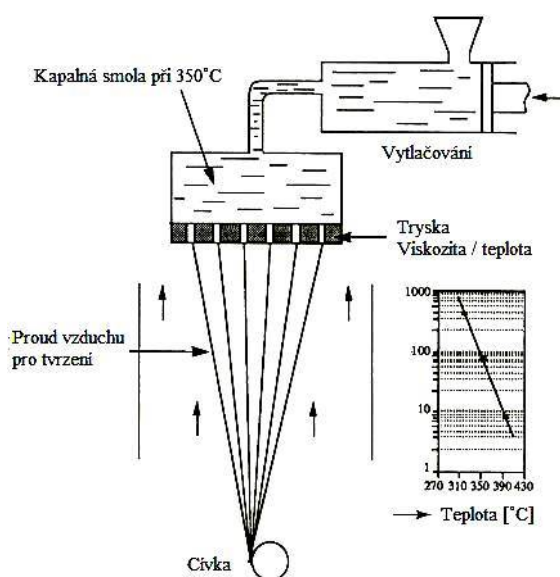
Obr. 8b PAN vlákno – podélný pohled [17]

2.2.3 Vláknna na bázi smol

Pro výrobu nejtužších uhlíkových vláken se využívá smol, zbytků po destilaci ropy nebo černého uhlí. Vysoce tuhá a přitom pevná vlákna poskytuje tzv. mezofázová smola (v mezofázových dehtech jsou aromatické roviny různé molekulové hmotnosti paralelně uspořádány, tj. i v tekutém dehtu jsou krystaly). Oproti vláknům PAN mají vlákna na bázi mezofáze vyšší výtěžnost při karbonizaci (až 80 %), ovšem celkové náklady na výrobu jsou vyšší díky komplikovanější výrobě. Vláknna na bázi smol mohou být buď izotropní s jen průměrnými vlastnostmi, nebo vysoce orientované.

Důležitým krokem v procesu výroby uhlíkových vláken je samotná příprava smol. Smola musí být nejprve filtrací zbavena veškerých minerálních příměsí a dalších netavitelných částic, přičemž je stále udržována na pracovní teplotě (300 – 450 °C). Dále musí smola určená k výrobě vysoce orientovaných vláken splňovat řadu dalších kritérií, jako např. nízký obsah popela a kovových iontů, nesmí během procesu spřádání měnit viskozitu (její nárůst by si vyžádal zvýšení teploty, což je nežádoucí), musí mít vysoký obsah mezofáze, která musí být schopna se snadno orientovat při spřádání.

Dalším krokem je spřádání smol, viz obrázek č. 8. Roztavená mezofázová smola je během spřádání vytlačována skrz tryšku, která je složena z velkého počtu kapilárních kanálků. Při průchodu tryškou se lamely mezofáze uspořádávají rovnoběžně s osou vlákna, a nakonec za tryškou tuhnou v proudu teplého vzduchu (asi 100 °C). Celá operace je značně náročná, protože s měnící se teplotou se mění viskozita smoly a hrozí zpřetrhání vláken. Teplota spřádání je většinou 350 – 380 °C.



Obr. 9 Schéma spřádání vláken na bázi smol [15]

Další kroky jako je stabilizace, karbonizace a grafitizace jsou obdobné jako u vláken na bázi PAN. Na rozdíl od vláken na bázi PAN jsou vlákna na bázi mezofázových smol grafitovatelná a snadno dosahují vysoce orientované struktury i bez dalšího napínání (mají strukturu polykrystalického grafitu). Jejich další výroba je tedy na rozdíl od komplikovaného spřádání jednodušší. [15, 16]

2.2.4 Rozdělení uhlíkových vláken

Uhlíková vlákna jsou jako technický materiál známa zhruba 60 let. Postupně jsou vyvíjeny nové typy vláken se speciálními vlastnostmi, jako je vyšší pevnost, modul pružnosti, elektrická a tepelná vodivost, respektive adsorpční vlastnosti.

V současné době rozlišujeme:

uhlíková vlákna nižších parametrů

- pevnost v tahu < 1000 MPa, modul pružnosti v tahu < 100 GPa

Tato vlákna jsou obvykle připravována přímo ve formě textilních útvarů - tkanin, pásků, apod. Prekurzorem je viskóza nebo izotropní smoly. Používají se jako tepelná izolace, elektromagnetické stínění, odstraňování elektrostatických nábojů v povrchových vrstvách kompozitních struktur.

uhlíková vlákna s vysokými mechanickými parametry (high performance carbon fibers)

- pevnost v tahu 3,5 - 7 GPa, modul pružnosti 230 - 930 GPa

Do této skupiny zahrnujeme vlákna na bázi PAN, mezofázových smol a vlákna charakteru whiskerů připravených katalytickým rozkladem plynných uhlovodíků (VGCF – vapor grown carbon fibers).

Podle konkrétních mechanických vlastností je tato skupina dále členěna:

- vysocepevná vlákna (high tensile or high tenacity – HT fibers)
- vysokomodulová vlákna (high modulus – HM fibres)
- středně modulová vlákna (intermediate modulus – IM fibers)
- vlákna se supervysokým modulem (ultrahigh modulus – UHM fibers)

[17]

Obecně lze říci, že vysokých pevností se dosahuje u vláken na bázi PAN, zatímco vysokého modulu především u vláken vyráběných z mezofázových smol.

Tab. I Uhlíková vlákna s vysokými mechanickými parametry

	pevnost [GPa]	modul pružnosti [GPa]	označení	výrobce
HT	3 - 4	230 - 300	T300	Toray
			T800, T1000	Toray
IM	4 >	290 >	M30SC	Toray
			IM 8	Hexcel
			IMS	Tenax
HM	2,5 - 4	400 >	M46 – M60	Toray
			UMS	Tenax
UHM	2,5 - 4	550 >	UHM	Hexcel
		910	K 1100	BP Amoco

Pokud se nezaměřujeme přímo na mechanické vlastnosti uhlíkových vláken, lze tato vlákna dělit následovně:

- dutá uhlíková vlákna
- diskontinuální vlákna porušena tahem (SBCF - Stretch-Broken Carbon Fiber)
- mletá uhlíková vlákna
- recyklovaná uhlíková vlákna [16]

2.2.5 Vlastnosti uhlíkových vláken

Při karbonizaci netajících prekurzorů, které se používají na výrobu uhlíkových vláken, se zachovává jejich původní forma, proto mají tyto prekurzory již formu vlákna, plsti nebo jiné textilie. Vlákna, která při takové karbonizaci vznikají, mají průměrné mechanické vlastnosti. Pro uhlíková vlákna nižších parametrů je charakteristická pevnost v tahu nižší než 1000 MPa a modul pružnosti v tahu nižší než 100 GPa. [2] Teprve až vlákna s vysokými mechanickými vlastnostmi, které svou odolností předčí i oceli, nazýváme uhlíkovými vlákny. Dnes se vlákna s vysokými mechanickými vlastnostmi a přitom s nízkou hustotou používají pro výrobu kompozitních materiálů,

kteřé nalézají uplatnění zejména v oblasti leteckého průmyslu, kosmického výzkumu, automobilového průmyslu, pro výrobu různých sportovních potřeb a součástek pro další průmyslová odvětví.

Tab. II Vlastnosti uhlíkových vláken

Mechanické <ul style="list-style-type: none"> • vysoká pevnost v tahu • vysoký modul pružnosti v tahu • odolnost proti únavě • útlum vibrací • nízká měrná hmotnost • nízký koeficient tření • nulová plastická deformace při namáhání 	Tepelné <ul style="list-style-type: none"> • nízký koeficient tepelné roztažnosti • široké rozpětí koeficientu tepelné vodivosti • odolnosti tepelným nárazům • odolnost vysokým a nízkým teplotám
Chemické <ul style="list-style-type: none"> • odolnost proti kyselinám, zásadám a rozpouštědlům • nehořlavost • chemická inertnost • biologická snášenlivost 	Elektrické a elektromagnetické <ul style="list-style-type: none"> • elektrická vodivost • vysoká propustnost RTG záření • nemagnetičnost • nepropustnost elektromagnetického záření

Uhlíková vlákna se vyznačují těmito zvláštnostmi:

- ve směru kolmém k ose vlákna mají vlákna modul pružnosti na úrovni hodnot polykrystalického grafitu;
- křehkostí - prodloužení při přetržení je menší než u skleněných vláken, minimální poloměr při ohýbání je proto větší než u skleněných vláken;
- záporným koeficientem délkové teplotní roztažnosti α , tj. při ohřevu se vlákno zkracuje (výjimkou jsou například vlákna XN od společnosti Nippon Graphite Fiber Corporation). Ve směru kolmém má součinitel délkové teplotní roztažnosti kladnou hodnotu a je větší než u vláken skleněných;
- v podélném směru mají uhlíková vlákna malý elektrický odpor (jen $1,9 \cdot 10^{-6} \Omega/\text{m}$ u nejpevnějších vláken).

Tab. III Vlastnosti uhlíkových vláken v závislosti na použitém prekurzoru [14]

Vlákno / prekurzor	Pevnost v tahu [GPa]	Modul pružnosti [GPa]	Tažnost [%]	Výrobce
karbonizované z PAN (95 % uhlíku)	5,5	250	1,9	Toray, Japonsko (1997)
grafitované z PAN (99 % uhlíku)	4,4	377	1,2	Toray, Japonsko
mezofázová smola (99% uhlíku)	3,8	900	0,4	Mitsubishi, Japonsko
viskóza (99% uhlíku)	1,2	100	0,5	Sohim, Bělorusko

2.2.6 Užití uhlíkových vláken

Existuje mnoho marketingových bublin okolo uhlíkových vláken a okolo technologií zpracování těchto vláken s cílem přesvědčit veřejnost o koupi výrobku. Reálné rozdíly v materiálu jsou však poměrně jednoduché. Porovnávacím parametrem je modul pružnosti - Youngův modul. Většina uhlíkových vláken se prodává s modulem pružnosti odpovídajícím svým zařazením do skupiny HT fibres tedy vysocepevných vláken. Tato vlákna mohou být menšího průměru, což má za následek vyšší tuhost průřezu. Výhodou použití vláken s vyšším modulem pevnosti je použití menšího množství materiálu pro dosažení stejné tuhosti a tedy lehčí konstrukce. Středně modulová vlákna (IM) jsou však dražší díky vyšším nárokům na jejich výrobu. Dosažení vyšší tuhosti než u vláken IM lze dosáhnout zmenšením průměru vlákna, ale zvýšením jeho hustoty. Tím vznikají vlákna HM, která jsou poměrně drahá a křehká.

Uhlíková vlákna jsou dodávána v různých velikostech, určených v tisících K vláken - 1K, 3K, 6K, 12K, 24K, 50K a další. Tato vlákna jsou zpracovávána do tkaniny různými vzory - 3K je pro tkaniny nejčastější.

Uhlíkové vlákno je často užíváno při výrobě vysokovýkonových vozidel, sportovního vybavení a jiných náročných mechanických aplikacích. Vlákno také najde

použití pro svou vysokou odolnost proti korozi. Setkat se tak s uhlíkovými, nebo-li karbonovými, díly můžeme nejčastěji v automobilovém, leteckém, lodním a železničním průmyslu. Právě díky svým vynikajícím užitným vlastnostem se tento materiál stal jedinečným i pro sportovní a rekreační účely.

Dnes se z uhlíkových vláken nejčastěji vyrábí např. tenisové rakety nebo hokejové hole. Uhlík nachází uplatnění při výrobě silničních a horských kol. Téměř každý zásadní díl kola jako např. rámy, sedlovky, řídítka a větvení, se dnes vyrábí z uhlíkových vláken, a to především díky svým skvělým mechanickým vlastnostem a možností redukce váhy. Zvláštností není ani užití pro některé smyčcové nástroje, např. housle a čela, jako alternativa k obvyklejším dřevěným materiálům.



Obr. 10 Housle vyrobené z karbonového vlákna [18]

Své uplatnění nachází tento materiál téměř ve všech odvětvích průmyslu, zejména pro svou dokonalou tvarovatelnost a velmi nízkou hmotnost.

Uhlíková vlákna se používají při výrobě kompozitních materiálů, které vynikají vysokou pevností a nízkou hmotností. Vzhledem ke svým vlastnostem (pevnost, malá hmotnost, nehořlavost, dobrá elektrická vodivost, nízká tepelná vodivost) se tato vlákna uplatňují ve strojírenství, leteckém průmyslu, v kosmonautice a v řadě dalších oborů, viz tabulka IV. [19]

V souvislosti s textilním průmyslem a výrobou ložního prádla se dnes výrobci nesoustředí jen na obsah příkrývek, nýbrž inovují též povlaky a doplňkový textil. Využívají přitom i moderní materiály obsahující antistatická vlákna. Ta mají za úkol zachycovat elektrostatický náboj v okolí lůžka vydávaný např. televizním přístrojem, mobilním telefonem, anténou, elektrickým vedením a postupně jej uvolňovat

do okolí. Eliminují tak statickou elektřinu, která se může v organismu hromadit, a dokonce skrytě přispět ke stresu.

Uhlíková vlákna se používají především k výrobě kompozitů, ale mají také uplatnění jako samostatný materiál. Vlákná na bázi PAN s oxidovaným povrchem jsou nehořlavá, proto zastupují v mnoha oblastech azbest, ale mají také jiná uplatnění díky své zdravotní nezávadnosti. Surová uhlíková vlákna je možné využít v „aktivní“ podobě. Pak se jedná o analogii aktivního uhlí nacházející uplatnění jako součásti filtrů, ať už v plynových maskách, klimatizační technice nebo v medicíně pro čištění krve. Surová uhlíková vlákna jsou aplikovatelná i v medicíně (především grafitická vlákna s vysokým modulem - mají lepší biokompatibilitu) jako náhrady šlach a vaziv nebo jako základ kostních náhrad. [14]

V oblasti kompozitů typu vlákno-pryskyřice došlo v posledních desetiletích ke značnému rozvoji. Měrná hmotnost uhlíkových vláken má proti ostatním vláknům, jako jsou skelná, bórová, aramidová, mnohem lepší vlastnosti a jsou proto využívána zejména v oblasti letectví a kosmonautiky.

Tab. IV Přehled využití uhlíkového vlákna

Sektor	Podíl v %	Příklady
Letectví	22	trupy a křídla letadel
Větrné generátory	17	rotory
Kompozity různých druhů	16	lodě
Sportovní nářadí	14	golfové hole, rámy kol
Automobil	5	nárazníky, části karoserie

3 Čeští zpracovatelé uhlíkových vláken

Po provedeném průzkumu trhu českých zpracovatelů uhlíkových vláken a poskytnutých informací lze dojít k závěru, že celosvětově je pouze několik firem, které jsou schopny vyrobit uhlíkové vlákno. Z nich největší je Toray (Japonsko), Toho Tenax (Japonsko), Grafil (Japonsko, součást koncernu Mitsubishi), Hexcel (USA), viz tabulka V. Tyto firmy tvoří 95 % objemu světového trhu.

Tab. V Přehled společností vyrábějících uhlíková vlákna

Název společnosti	Sídlo společnosti	Použité prekurzory
Toray Industries, Inc	Tokyo, Japonsko	PAN
Toho Tenax Co., Ltd.	Tokyo, Japonsko	PAN
Mitsubishi Rayon Co., Ltd	Tokyo, Japonsko	PAN
Mitsubishi Plastic Group, Ltd.	Tokyo, Japonsko	smol
Hexel Co., Ltd.	Stamford, USA	PAN
Zoltek Co. Inc.	St. Louis, USA	PAN

Je několik základních typů vláken, které se dělí podle síly a modulu pružnosti. Podle síly na 1K, 3K, 6K, 12K, 24K a 48K – v malé míře se vyrábí i vlákna silnější, ale je to vskutku nevýznamné množství. Celých 90 % produkce tvoří vlákna 12K a 24K. Podle modulu se dělí na nízko modulární, středně modulární a vysoko modulární, přičemž v každé skupině má každý výrobce jeden hlavní typ a několik vedlejších typů vláken, které se od sebe mírně liší. Pro průmyslové kompozity se v drtivé většině používají vlákna středně modulární, zastoupená v produkci největšího výrobce Toray označením Torayca T 700. Příkladem užívaných vláken vysoko modulárních je pak vlákno Pyrofil., jehož typy a vlastnosti jsou uvedeny v tabulce VI.

GRAFIL INC.
PYROFIL™ – Typical Properties of Carbon Fiber

Fiber Type	Number of Filaments	Strength* Ksi (MPa)	Modulus* Msi (GPa)	Density lb/in ³ (g/cm ³)	Yield yds/lb (mg/m)	Denier (Tex)	X-Sectional Area in ² (mm ²)	Elongation %	Filament Diameter μm
TR30S	3,000	640 (4,410)	34 (235)	0.065 (1.79)	2,480 (200)	1,800 (200)	1.73x10 ⁻⁴ (0.112)	1.9	7
TR50S ^Δ	6,000	710 (4,900)	34 (235)	0.066 (1.82)	1,240 (400)	3,600 (400)	3.46x10 ⁻⁴ (0.223)	2.1	7
TR50S	12,000	710 (4,900)	35 (240)	0.066 (1.82)	620 (800)	7,200 (800)	6.83x10 ⁻⁴ (0.440)	2.0	7
TR50S	15,000	710 (4,900)	35 (240)	0.066 (1.82)	496 (1,000)	9,000 (1,000)	8.54x10 ⁻⁴ (0.550)	2.0	7
TRH50	12,000	710 (4,900)	37 (255)	0.065 (1.81)	620 (800)	7,200 (800)	6.85x10 ⁻⁴ (0.442)	1.9	7
TRH50 ^Δ	18,000	770 (5,300)	36 (250)	0.066 (1.82)	496 (1,000)	9,000 (1,000)	8.52x10 ⁻⁴ (0.549)	2.1	6
MR40	12,000	640 (4,410)	43 (295)	0.064 (1.76)	825 (600)	5,400 (600)	5.30x10 ⁻⁴ (0.340)	1.5	6
MR60H	24,000	825 (5,680)	42 (290)	0.065 (1.81)	517 (960)	8,640 (960)	7.20x10 ⁻⁴ (0.464)	2.0	5
MS40	12,000	640 (4,410)	50 (345)	0.064 (1.77)	825 (600)	5,400 (600)	5.30x10 ⁻⁴ (0.340)	1.3	6
HR40	12,000	640 (4,410)	57 (395)	0.066 (1.82)	825 (600)	5,400 (600)	5.10x10 ⁻⁴ (0.329)	1.2	6
HS40	12,000	670 (4,610)	66 (455)	0.067 (1.85)	1155 (430)	3,870 (430)	3.60x10 ⁻⁴ (0.232)	1.0	5

^Δ Tested to the requirements of JISR 7601 unless otherwise indicated

^Δ Tested to the requirements of ASTM D4018

* Measured on impregnated strand

Poznámka: tabulka byla poskytnuta společností GRM Systems s.r.o.

Pro tkaniny je nejčastěji používaným vláknem typ 3K. Do této kategorie spadají konstrukce závodních lodí, ultralehkých letadel, automobilových a motocyklových kapotáží, surfařských a windsurfingových desek. Mohou být využity i ostatní materiály jako jsou například jednosměrné tkaniny, ale jedná se skutečně o zanedbatelné procento výroby. Pro jednosměrné a biaxiální tkaniny se využívají především vlákna 12K a 24K, která se používají rovněž pro navíjení.

Hlavní rozdíl v pevnosti a typech vyrobených kompozitů je dán samotnou konstrukcí, typem a množstvím použitých materiálů (sklo, aramid, uhlík, voština, PVC pěna) a typem matrice (polyester, epoxid, různé typy tvrdidel) a samozřejmě i technologií zpracování.

V České republice se tedy uhlíková vlákna nevyrábějí, nýbrž se s nimi pouze obchoduje (viz tabulka VII) a zpracovávají se zejména pro kompozitní materiály. Jeví se, že v tomto odvětví je trh v Česku velice provázán a jednotliví obchodníci a zpracovatelé jsou spolu v mnoha případech v čilém obchodním styku. Lze dojít

k závěru, že jestliže se v tuzemsku provádí průzkum trhu s uhlíkovými vlákny, jednoznačně povede ke společnosti GRM Systems s.r.o.

Tab. VII Přehled českých společností obchodujících s uhlíkovými vlákny

Název společnosti	Sídlo	Typ obchodovaného vlákna
GRM Systems s.r.o.	Olomouc, ČR	Torayca, Pyrofil
Havel Composites CZ s.r.o.	Přáslavice, ČR	Toho Tenax
Duratec s.r.o.	Město Touškov, ČR	Torayca
KorCo+, s.r.o. (Carbonstar)	Liberec, ČR	Torayca
Carbonmax s.r.o.	Spytihněv, ČR	Toho Tenax
Johnson controls international, spol. s r.o.	Praha, ČR	Toho Tenax
Compotech Plus spol. s r.o.	Sušice, ČR	Granoc

Všechny oslovené společnosti považovaly poskytnutí informací o svých dodavatelích a především postupu zpracování uhlíkových vláken za velice citlivé informace. Jak je již uvedeno výše, největším českým obchodníkem s uhlíkovými vlákny je společnost GRM Systems s.r.o., která dodává vlákna českým zpracovatelům pro následnou výrobu a prodej kompozitních materiálů.

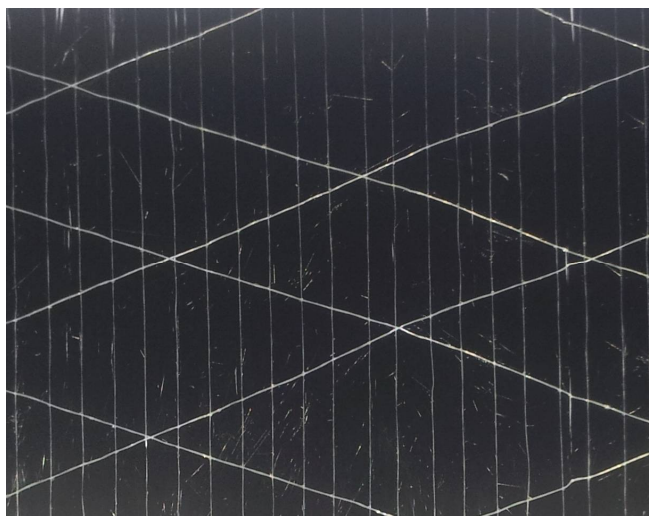
3.1 GRM Systems s.r.o.

Společnost GRM Systems s.r.o. je stále se rozvíjející českou firmou zabývající se výrobou a prodejem kompozitních materiálů používaných pro konstrukci závodních lodí, ultralehkých letadel, automobilových a motocyklových kapotáží, surfařských a windsurfingových desek, vodáckých pádel, hokejek, tiskařských válců, zdravotnických prostředků a celou řadu dalších aplikací. Dodává uhlíkové, aramidové, hybridní (uhlík+aramid) a skelné tkaniny, rovingy, pásy, sendvičové struktury a epoxidové systémy.

Odběratelům dodávají jak HM vlákno, tak i IMS a UMS vlákno. Nejčastěji ve formě vlákna nebo výrobků z něj (tkaniny, pásy, netkané materiály – tzv. „non-crimp fabrics“ = NCF). Použití konkrétního typu vlákna se vždy odvíjí od zamýšlené aplikace a požadavků na finální výrobek. Nejpoužívanější jsou rovingy

a tkaniny, viz obrázek č. 11. Rovingy se dodávají na cívkách s vnitřním nebo vnějším odtahem nebo ve formě pásek o určité šířce obsahující vlákna převážně v podélné orientaci. Tkaniny mají různou textilní vazbu. Vedle požadavků na tuhost a pevnost výsledného výrobku o vhodné vazbě rozhodne i tvarová členitost forem.

Jak je uvedeno v předchozí kapitole, společnost GRM Systems s.r.o. sdružuje odborníky, zabývající se již několik let vývojem a prodejem uhlíkových a aramidových tkanin a jejich hybridů.



Obr. 11 Uhlíková vlákna jednosměrná spojená mřížkou

3.1 Havel Composites CZ s.r.o.

Jedním z odběratelů společnosti GRM Systems s.r.o. je i firma Havel Composites CZ s.r.o. Společnost založil v roce 1989 reprezentant Československa v rychlostní kanoistice, Miroslav Havel. Zpočátku měla firma privátní formu a zaměstnávala malý počet zaměstnanců. Její hlavní činností byla výroba speciálního sportovního nářadí z kompozitních materiálů – lodě, pádla, vesla atd. Později se také zaměřila na výrobu ostatních dílů a polotovarů. V roce 2000 firma rozšířila svoji činnost také na technickou pomoc a servis v dodávkách nových technologií a materiálů.

Dnes společnost nabízí v oblasti uhlíkových vláken více než 10 druhů rovingů ve velikostech od 1K až po 24K a to vlákna jak se středním tak i vysokým modulem pružnosti. [21]



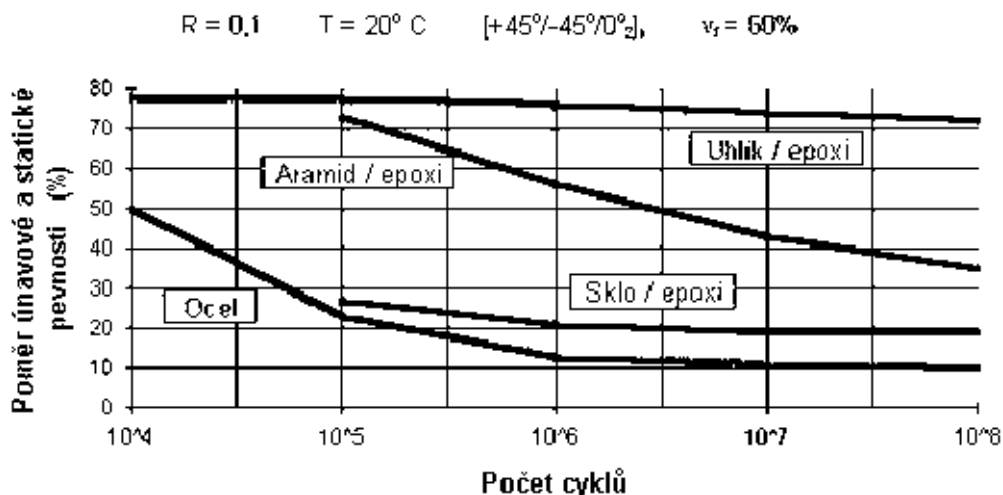
Obr. 12 Uhlíkové vlákno TENAX HTA40 H15 1k

3.1 DURATEC, s.r.o.

Duratec s.r.o. je výhradně česká firma založená na vlastním vývoji a ruční výrobě rámců jízdních kol z hliníkových slitin a kompozitních materiálů.

Na počátku výroby rámců jízdních kol (rok 1989) byl používán tradiční hliník. S příchodem nových technologií, a tím vzniknuvších nových materiálů, se v současné době využívají karbonové kompozity, a to zejména z důvodu jejich mechanických vlastností. Firma Duratec ve své dílně vyrábí kompozitní monokoky použitím unikátní technologie AFCF (Accurately Fitted Continuous Fiber, Přesně Umístěné Nepřerušované Vlákno) vyvinuté ve vývojovém centru Duratec a používá vysokomodulární grafitizovaná vlákna typu HM. Vysoký modul vláken znamená výrobu z jemnějších uhlíkových vláken s vyšším Youngovým modulem - vyšší tuhost a pevnost. Čím vyšší modul, tím vyšší cena materiálu a tím lepší mechanické vlastnosti, jak je uvedeno v předcházejících kapitolách.

Výhody použití uhlíkového kompozitu spočívají zejména v nízké hmotnosti, vysoké pevnosti, vynikajících absorpčních vlastnostech rázů, vysoké životnosti a velmi příznivé únavové charakteristice. Únavová charakteristika uhlíkového kompozitu je zobrazena na obrázku č.13.



Obr. 13 Únavové chování kompozitů [22]

Společnost Duratec s.r.o. jako jediná z oslovených má i své vlastní vývojové centrum, které je plně financované z vlastních zisků společnosti, jak uvedl jednatel společnost pan Milan Duchek. Vývojové centrum Duratec, které stojí po boku vlastní výroby, ovládá oblast vývoje rámu jízdních kol, oblast vývoje výrobních technologií a v neposlední řadě též oblast zpracování kompozitů. Podrobnější informace o zpracovávaných typech kompozitů či o výrobních technologiích jsou ovšem předmětem obchodního tajemství. K uvalení informačního embarga společnost Duratec s.r.o. přiměla skutečnost, že výsledky její práce z vývojového centra byly v roce 2010 zneužity asijskými výrobci. Tento jev není v této, a patrně i dalších odvětvích průmyslu, ojedinělý. Více o porušování patentních a obchodních smluv vázajících se nejen k technologii uhlíkových vláken pojednává kapitola 4 Vývoj a inovace.

3.1 Carbonstar

V současné době dováží čeští zpracovatelé uhlíková vlákna pro výrobu polotovarů ze zahraničí a v České republice se s nimi dále obchoduje. Uhlíková vlákna i polotovary z nich vyrobené jsou nesporně velmi technickým a speciálním zbožím, které bychom hledali spíše v kamenných obchodech. Nicméně pozvolna vznikají i v České republice e-shopy, jejich snahou je využít rozšířené povědomí o karbonových materiálech a nabízet i toto zboží online.

Internetový obchod Carbonstar (KorCo+, s.r.o.) s obchodním sídlem v Liberci nabízí široký sortiment výrobků z karbonu, jako např. textilie, desky, trubky,

CARFIBSS - samolepící desky, auto díly, nábytek, interiérové doplňky, zdravotní pomůcky, ale i karbonový kryt na mobilní telefon, viz obrázek č. 14. Kryt je vyroben ručně a přináší uživateli maximální ochranu mobilního telefonu.



Obr. 14 Kryt na mobilní telefon vyrobený ze 100% karbonu [23]

3.4.1 Karbonové textilie z nabídky Carbonstar

Jedná se o vysoce kvalitní tkaniny z uhlíkových vláken japonské značky Toray. Pro využití prakticky ve všech sférách moderního průmyslu, lze použít typy:

- 6 K TWILL, tkanina o hmotnosti 300 g/m²;
- 6 K PLAIN, tkanina o hmotnosti 300 g/m²;
- 3 K TWILL, tkanina o hmotnosti 200 g/m²;
- 3 K PLAIN, tkanina o hmotnosti 200 g/m²;

Například na výrobu sportovních potřeb, v robotice, v motorsportu, ale také je pro svoje výborné vlastnosti velice často využíván v kosmickém průmyslu apod.

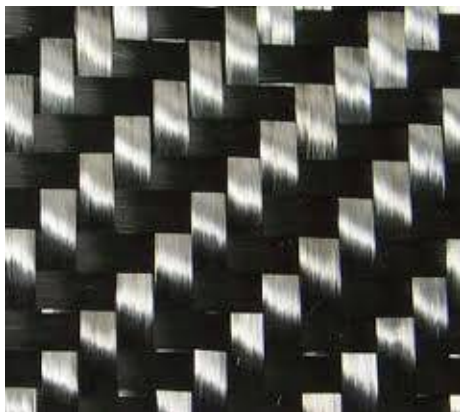
Pro využití především v projektech, kde je zapotřebí obrovská odolnost a pevnost výsledné konstrukce, lze využít následující velice odolné typy tkanin:

- 12 K TWILL tkanina o hmotnosti 420 g/m²;
- 12 K PLAIN tkanina o hmotnosti 420 g/m²;

Například v lodním průmyslu při stavbě extrémně namáhaných konstrukcí, ve stavebnictví apod.

Pro docílení perfektního vzhledu finálního produktu, tedy pro velice jemnou práci se využívá především těchto typu tkanin:

- 1 K PLAIN, tkanina o hmotnosti 120 g/m²;
- 1 K TWILL, tkanina o hmotnosti 120 g/ m².



Obr. 15 Tkanina 6 K TWILL [23]



Obr. 16 Tkanina 6 K PLAIN [23]

4 Vývoj a inovace

Malé a střední podniky obvykle podceňují hodnotu svých nehmotných aktiv. Měly by se více soustředit na oblast ochrany práv duševního vlastnictví, především v oblasti patentů a značek, zatímco modely a design mají větší význam na trzích v oblasti módy a bytových textilií. Na celosvětové úrovni jsou evropské podniky obětí rozsáhlého napodobování a padělání. Jednotlivé národní vlády a Evropská komise by jim měly pomoci s ochranou jejich práv na hlavních nově se rozvíjejících trzích, kupříkladu v Číně, Indii, Brazílii nebo Mexiku. V tvůrčích odvětvích průmyslu jsou problémy s ochranou značek, designu a modelů již velmi dobře známy. Ochrana patentů na textilní strojní zařízení, nová vlákna a nové postupy přinášející nové vlastnosti by měla být také jednoznačně posílena.

4.1 Uhlíková vlákna vyráběná z odpadních plastů

Díky výzkumu, který v současné době probíhá v laboratoři ministerstva energetiky USA v Oak Ridge National Laboratory, bude možné recyklovat nepotřebné plastové tašky na uhlíkové vlákno. Dále bude možné nastavit samotné vlastnosti těchto vláken,

což umožní konstruovat různé typy uhlíkových vláken, které pak lze využívat pro rozmanité specifické aplikace.

Výzkumný tým vedený specialistou na materiály Amitem Naskerem, začínal pracovat s polyetylenovými vlákny, jelikož pocházejí z odpadních plastů (nákupní tašky, vyztužení koberců či plastové láhve). Pomocí metody označované jako „a multi-component melt extrusion-based fiber spinning method“, což lze volně přeložit jako metoda předení vláken na bázi vytlačování (extruze) roztavené směsi, lze přizpůsobit povrchové tvarování těchto vláken a jejich průměr nastavovat s přesností v měřítku desetin mikrometrů. Rovněž je možné ovlivňovat jejich poréznost.

Svazky těchto vláken jsou pak ponořeny do speciální chemické lázně a díky procesu známému jako sulfonace se molekuly polymeru vzájemně spojují a transformují každý svazek vláken do jednoho spojeného černého vlákna. Když tato černá vlákna následně vystavíme vysokým teplotám, netaví se, nicméně některé složky přecházejí do plynného skupenství. Po odstranění těchto plynných složek zůstává vlákno, které je složeno převážně z uhlíku.

Uhlíková vlákna vyráběná ze syntetického materiálu nabízejí široké využití. Díky možnosti nastavit určitou poréznost je lze využít např. pro aplikace jako filtrování nebo získávání energie. Rovněž jsou velká očekávání, že by se tento tvrdý a lehký materiál mohl uplatnit v automobilovém průmyslu pro výrobu levných auto dílů. [24]

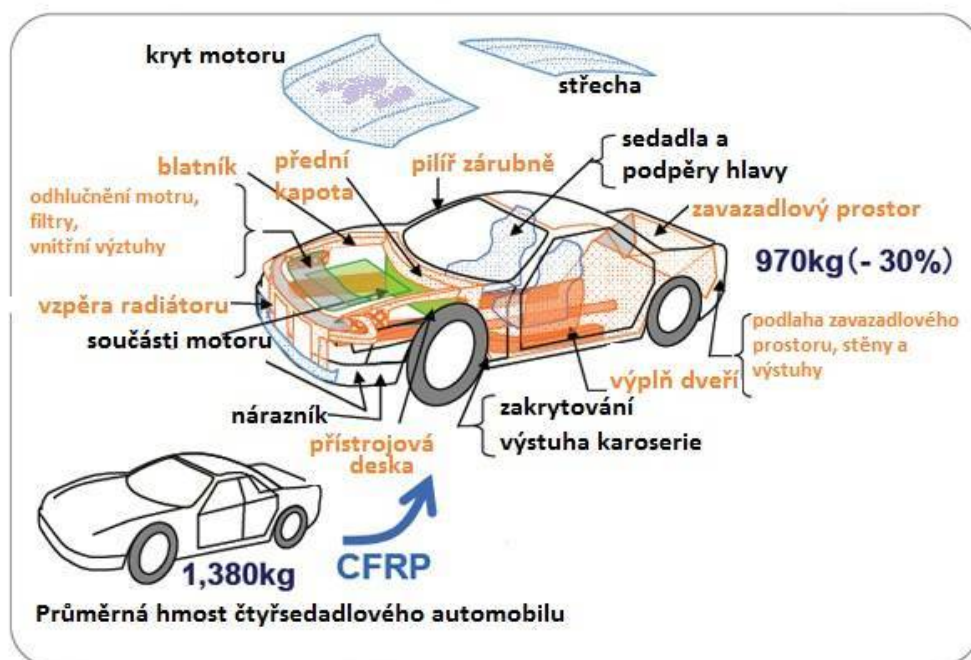
4.1 Snížení hmotnosti vozidel použitím CFRP

Carbon Fiber Reinforced Polymer, nebo-li CFRP je termín používaný k popisu vyztuženého kompozitního materiálu, který používá uhlíkových vláken jako primární strukturální složky. Je třeba poznamenat, že písmeno "P" ve zkratce CFRP může znamenat i slovo "plast" namísto "polymeru". Jedná se o lehký a pevný materiál používaný při výrobě mnoha produktů každodenního života.

Využití uhlíkových vláken místo dosud tradičních aramidových nebo skleněných vláken přináší jako výhodu zejména odlehčení materiálů, ale i zvýšení pevnosti. Při porovnání oceli s CFRP kompozity bylo zjištěno, že při stejné dosažené pevnosti obou materiálů váží CFRP pětinu hmotnosti oceli. Například výrobce vozů Ford se do roku 2020 zavázal snížit průměrnou hmotnost svých aut o 340 kg. Součástí

tohoto projektu je také nasazení uhlíkových kompozitů. Nasazení uhlíkových kompozitů v běžných sériových automobilech dosud bránily především vysoké ceny karbonové tkaniny a dalších vstupních surovin a samozřejmě také náročnější a tím i nákladnější technologie výroby. Postupné rozšiřování produkce však dělá z karbonu dostupnější materiál a jeho použití patrně urychlí také přísnější emisní normy a pokuty za nadprodukci oxidu uhličitého. O sto kilogramů lehčí auto totiž znamená pokles emisí CO₂ zhruba o 8 g/km a spotřeby pohonné hmoty o 0,3 l. Emise jsou součástí evropské směrnice, která nařizuje do konce roku 2015 snížení emisí CO₂ na 120g/km. V případě menších modelů už mnozí výrobci této hranice dosáhli. Tento limit způsobuje potíže spíše v prémiových třídách a vozidel typu SUV. Toto je jedním z důvodů, proč se výrobci začali obracet k uhlíkovým vláknům.

V nejbližších letech začne Ford vyrábět karbonové přední kapoty, které momentálně testuje na svých prototypích. Vývoj nových komponentů probíhá v součinnosti evropského vývojového centra Fordu, ministerstva pro inovace, vědu a výzkum Severního Porýní-Vestfálska, společnosti Dow Automotive Systems, univerzity v Aachenu a firem Henkel, Evonik, IKV a Composite Impulse. Předběžné závěry inženýrů jsou takové, že časová náročnost zhotovování přední kapoty z CFRP není tak vysoká, aby bránila implementaci do velkosériové výroby, a proto byla shledána vyhovující.



Obr. 17 Předpoklad snížení hmotnosti automobilu s využitím CFRP[25]

Vývojové práce budou probíhat do září 2013 a výsledkem by měla být kapota sestavená z pěnového jádra obaleného karbonovými pláty. Toto řešení má přispět ochraně chodců při srážce a zároveň vyhovovat nárazovým testům.

Ani automobilka BMW nezůstává pozadu a již v roce 2011 ohlásila svůj záměr vyrábět v sériové výrobě elektricky poháněné modely svých vozů i3 a i8 z uhlíkového vlákna. Koncern ve spolupráci se společností SGL Group vybudoval továrnu v Moses Lake ve státě Washington, která jako první svého druhu spustila výrobu tohoto materiálu pro automobilový průmysl. Jedna linka zpočátku vyráběla 1 500 tun uhlíkového vlákna ročně a v dohledné době přibude druhá se stejnou kapacitou. [26, 27]

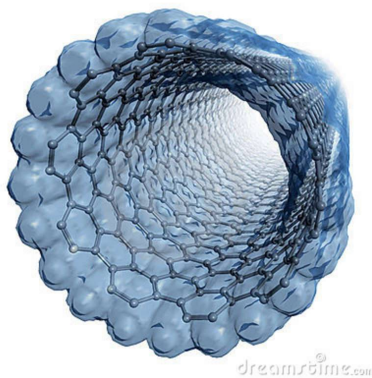
4.1 Uhlíkové nanotrubičky

Tým vedený profesorem Yurisem Dzenisem z Katedry Mechanického a materiálového inženýrství University of Nebraska – Lincoln, USA, publikoval dne 15. března 2013 svůj průlom při vývoji levných a přitom vysoce kvalitních nanovláken.

Uhlíkové nanotrubičky jsou jedním ze základních materiálů z oblasti nanotechnologií sloužící především k získání větší materiálové pevnosti. Jejich nevýhodou je komplikovaná a drahá výroba. Tým katedry Mechanického a materiálového inženýrství využívá uhlíkové nanotrubičky jako vzor k vytvoření ještě lepšího uhlíkového nanomateriálu. Jsou schopni vyrábět kontinuální uhlíková nanovlákna, která nabízejí z hlediska konstrukčních vlastností ještě lepší parametry než nanotrubičky. Jejich výsledky by tak mohly znamenat průlom v nové generaci kompozitních materiálů na bázi uhlíku. Vědci se snaží dále posílit jejich vlastnosti pomocí mimořádně pevných a odolných uhlíkových nanotrubic, což jsou listy z molekul uhlíku o tloušťce jednoho atomu tvarované do dutých válců s šestiúhelníkovou voštinovou strukturou, která má velmi zvláštní vlastnosti, které jsou v oblasti nanotechnologií užitečné. Ale nanotrubičky jsou krátké a je drahé je vyrábět tak, aby bylo jejich použití v konstrukčních materiálech nepřekonatelné, musí být jejich výroba komerčně a ekonomicky výhodná. Ve snaze překonat tyto překážky, používají vědci technikou zvanou elektrostatické zvlákňování (electrospinning) k výrobě kontinuálních uhlíkových nanovláken pomocí uhlíkových nanotrubic. Elektrostatické zvlákňování vede k neomezeným délkám nanovláken. Až dosud však byla tato

uhlíková nanovlákná nekvalitní. Dzenis a kolegové pravděpodobně našli řešení. Pomocí malého množství dvoustěnných uhlíkových nanotrubeček (poskytnuté MER Corp.), vyvinuli proces s cílem vytvořit vysoce kvalitní kontinuální uhlíková nanovlákná.

Experimenty s použitím in-situ rastrovacího elektronového mikroskopu provedli spolupracovníci na Northwestern University, pod vedením Horacia Espinosa, a potvrdily pevnost rozhraní nanotrubic-nanovláken vyrobených za použití tohoto postupu. Modelování northwesternskou skupinou pod vedením George C. Schatze umožnilo nahlédnutí do počátečních fází procesu. Kromě výrazného zlepšení struktury a orientace uhlíkových nanovláken, má materiál i jiné výhody. Díky nanorozměru mohou být použita v nanotechnologických aplikacích, ale díky tomu, že mohou být vyrobena v nekonečných délkách, lze je použít i v makroskopických materiálech a kompozitech. Také je velmi důležité, že nový výrobní proces vytváří největší strukturální zlepšení při nízkých teplotách, což přispívá k jeho potenciálně nízkým nákladům a snadné výrobě. "Významné zlepšení ve struktuře při nižších teplotách přišlo jako překvapení," řekl Dzenis. Tím, že analyzovali možné příčiny této skutečnosti, přišli výzkumníci s nápadem na nový možný mechanismus pro zlepšení systému. [28]



Obr. 18 Počítačová animace uhlíkové nanotrubce [29]

5 Závěr

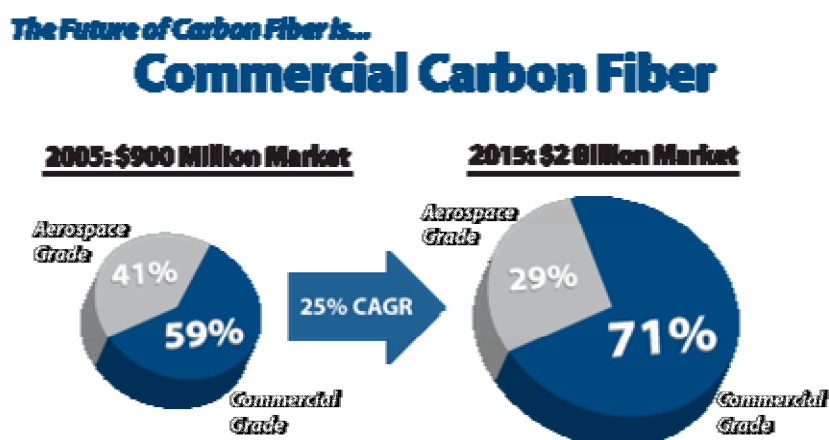
Cílem této bakalářské práce bylo popsat způsoby výroby uhlíkových vláken, zmapovat trh s uhlíkovými vlákny v České republice a informovat o aktuálním vývoji v této oblasti.

Uhlíková vlákna jako technický materiál jsou známa přibližně 50 let. Postupně byly vyvíjeny nové typy vláken se speciálními vlastnostmi, a tak původní materiál sloužící pouze pro vysokoteplotní izolace získával stále vyšší pevnost, modul pružnosti, elektrickou a tepelnou vodivost respektive adsorpční vlastnosti. V současné době je třeba rozlišovat dvě skupiny těchto vláken. První skupinou jsou uhlíková vlákna nižších parametrů. Tato vlákna jsou obvykle připravována přímo ve formě textilních útvarů, kdy použitým prekurzorem je viskóza nebo izotropní smoly. Druhou skupinu tvoří uhlíková vlákna s vysokými mechanickými parametry, které se podle konkrétních mechanických vlastností člení na vysocepevná vlákna, vysokomodulová vlákna, středně modulová vlákna a vlákna se supervysokým modulem. Vlákna z této skupiny jsou připravená z polyakrylonitrilové suroviny, z mezofázových smol a katalytickým rozkladem plynných uhlovodíků.

Provedeným průzkumem bylo zjištěno, že samotná výroba uhlíkových vláken probíhá pouze v několika částech světa a není tak samozřejmá jak by se mohlo, díky velké rozšířenosti tohoto materiálu, zdát. Celosvětově největším výrobcem uhlíkových vláken je společnost Toray Industries, Inc. (Tokyo, Japonsko), která svá uhlíková vlákna vyrábí na bázi PAN. V České republice se tedy uhlíková vlákna nevyrábějí, nýbrž se s nimi pouze obchoduje a zpracovávají se zejména pro kompozitní materiály. Jeví se, že v tomto odvětví je trh v České republice velice provázán a jednotliví obchodníci a zpracovatelé jsou spolu v mnoha případech v čilém obchodním styku. Lze dojít k závěru, že jestliže se v tuzemsku provádí průzkum trhu s uhlíkovými vlákny, jednoznačně povede ke společnosti GRM Systems s.r.o. Tato společnost dodává uhlíková vlákna, tkaniny, netkané materiály, pásy a rovingy i ostatním českým zpracovatelům. Je důležité také uvést, že všechny oslovené společnosti považovaly poskytnutí informací o svých dodavateli a především postupu zpracování uhlíkových vláken za velice citlivé informace. Vzhledem k tomuto zjištění, se jako nejlepší forma komunikace ukázalo osobní jednání s některými zástupci firem, neboť ostatní komunikační kanály zůstávaly bez odpovědi.

Technologický vývoj v oblasti uhlíkových vláken pokračuje neustále dál k vyšším mechanickým parametrům a k jejich lepšímu využití. Poměrně vysoká cena uhlíkových vláken směřovala jejich aplikace na obory, v nichž tento handicap příliš neškodí. Letectví a kosmonautika byly první obory, které daly impuls k vývoji těchto materiálů: konstrukce satelitů vesmírných lodí, konstrukční prvky draků letadel, výztuhy, pohyblivé části, palubní mechanismy aj.

Budoucnost uhlíkových vláken je v jejich rozšíření i do ostatních, ne tak speciálních oborů. Kompozitní materiály z uhlíkových vláken jsou v současnosti použity ve sportovním vybavení, hudebních nástrojích, zdravotnických materiálech a samozřejmě v automobilovém průmyslu.



Obr. 19 Predikce budoucnosti uhlíkových vláken [14]

Vysvětlivky: CAGR = složená roční míra růstu;
Aerospace Grade = letecká třída;
Commercial Grade = komerční třída.

Využití uhlíkových vláken místo dosud tradičních aramidových nebo skleněných vláken přináší jako výhodu zejména odlehčení materiálů, ale i zvýšení pevnosti. Jejich využití například v automobilovém průmyslu patrně urychlí také přísnější emisní normy a pokuty za nadprodukcí oxidu uhličitého. O sto kilogramů lehčí auto totiž znamená pokles emisí CO₂ zhruba o 8 g/km a spotřeby pohonné hmoty o 0,3 l.

V problematice výroby uhlíkových vláken tedy zůstává, jako v mnoha jiných oborech, snaha o zjednodušení a zlevnění výroby. Dalším tématem, které by se v souvislosti s produkcí uhlíkových vláken mělo, dle mého názoru, více diskutovat je následná ekologická likvidace výrobků z tohoto materiálu.

Použitá literatura

- [1] Wichterle K., Chemická technologie, Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2010
- [2] Grégr J., Povrchové vlastnosti uhlíkových vláken, Katedra chemie FP, TU v Liberci, 2004
- [3] Zbořil R., Nanotechnologie kolem nás, Katedra fyzikální chemie, Univerzita Palackého v Olomouci, 2010
- [4] American Institute of Physics: 2010 Physics Nobel Prize Resources [online]. [cit. 2013-01-12]. Dostupné z: <http://journals.aip.org/Nobel2010.html?track=APLJAPNP10#1>
- [5] Extra hardware, Cnews, IBM sestrojilo 9 μm tranzistor z uhlíkových nanotrubiček, Fiala L. 30.1. 2012 [online]. [cit. 2012-10-12]. Dostupné z: <http://extrahardware.cnews.cz/ibm-sestrojilo-9nm-tranzistor-z-uhlikovych-nanotrubicek>
- [6] Mineralogie. [online]. [cit. 2012-09-12]. Dostupné z: http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_6_5_diagram/obrazek65_1.htm
- [7] Kulveitová H., Chemie II (Chemie prvků), Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, ISBN 978-80-248-1322-6
- [8] Velká interaktivní učebnice o chemické vazbě. [online]. [cit. 2012-12-20]. Dostupné z: <http://chemvazba.moxo.cz/Lekce/lekce2.html>
- [9] Tribotechnika, Použití nových materiálů v tribotechnice [online]. [cit. 2013-01-20]. <http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-32011/pouziti-novych-nanomaterialu-v-tribotechnice.html>
- [10] Sodomka J., Fullereny – struktura, vlastnosti a perspektivy použití v dopravě [online]. České vysoké učení technické v Praze, Fakulta dopravní, 2003, [cit. 2013-03-26]. Dostupné z: <https://vufind.techlib.cz/Search/Results?lookfor=%22+fullereny+ch%22&type=Subject&filter%5B%5D=authorStr%3A%22Sodomka%2C+Jarom%3%ADr%2C+1936-%22&view=list>
- [11] Fullereny Nanomateriály na bázi uhlíku. Univerzita J. E. Purkyně. Přírodovědecká fakulta, katedra fyziky. [online]. [cit. 2012-12-12]. Dostupné z: <http://physics.ujep.cz/~msvec/nanomaterialy/Fullereny.pdf>

- [12] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C., Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Academic Press, 1996.
- [13] SciELO, Scientific electronic library online [online]. [cit. 2012-11-12]. Dostupné z: <http://www.scielo.org.za/img/revistas/sajs/v107n3-4/a10fig04.jpg>
- [14] Zoltek. [online]. [cit. 2012-11-12]. Dostupné z: <http://www.zoltek.com/carbonfiber/>
- [15] Legendre A., Uhlíkové materiály: Od černé keramiky k uhlíkovým vláknům. Vydání 1. Praha: Informatorium, 2001, ISBN 80-86073-82-3
- [16] Kořínek Z., Kompozity, 2. vlákna [online]. [cit. 2012-10-29]. Dostupné z: <http://www.volny.cz/zkorinek/vlakna.pdf>
- [17] Grégr, J., Slavík, M., Jodas, B., Exnar, P.: Modely modifikací uhlíku, mezinárodní seminář Modelování ve výuce chemie, UHK, 15. září 2004.
- [18] Clear carbon, portfolio. [online]. [cit. 2012-10-29]. Dostupné z: http://clearcarbon.com/portfolio_music_classical.php
- [19] Carbonmax. Výrobní technologie. Zpracování uhlíkových vláken. [online]. [cit. 2012-09-29]. Dostupné z: <http://www.carbonmax.cz/zpracovani-uhlikovych-vlaken.html>
- [20] Morgran P., Carbon fibers and their composites, Boca Raton, Florida: Taylor & Francis Group, 2005.
- [21] Havel composites CZ s.r.o. [online]. [cit. 2012-09-29]. Dostupné z: <http://www.havel-composites.com/contacts.html>
- [22] Duratec, s.r.o. [online]. [cit. 2013-02-01]. Dostupné z: www.duratec.cz
- [23] Carbonstar. [online]. [cit. 2013-02-09]. Dostupné z: <http://www.carbonstar.cz/karbon.html>
- [24] Naskar A. K. Advanced materials, Patterned Functional Carbon Fibers from Polyethylene, svazek 24, číslo 18.
- [25] Oemcarbon, Carbon fiber market, BMW [online]. [cit. 2013-01-19]. Dostupné z: <http://www.oemcarbon.com/carbon-fiber-market/bmw-unveils-new-carbon-fiber-electric-and-hybrid-concept-cars/>
- [26] Autoforum.cz. 2012 [online]. [cit. 2012-09-29]. Dostupné z: <http://www.autoforum.cz/technika/casti-karoserii-fordu-budou-z-karbonu-hmotnost-maji-snizit-az-o-stovky-kilogramu/>

- [27] Automoto.sk. 2011 [online]. [cit. 2012-09-29]. Dostupné z:
<http://www.automoto.sk/clanok/185877/uhlik-chce-byt-materialom-buducnosti>
- [28] University of Nebraska – Lincoln UNL News releases. 2013 [online]. [cit. 2013-03-20]. Dostupné z:
<http://newsroom.unl.edu/releases/2013/03/15/Team+aims+to+create+high-quality,+lower-cost+nanofibers>
- [29] Dreams time. [online]. [cit. 2012-11-29]. Dostupné z:
<http://www.dreamstime.com/stock-image-nanotube-molecule-surface-rendering-image14277951>

Seznam obrázků

Obr. 1 Modifikace uhlíku: uhlíková nanotrubička, grafen, diamant, grafit, fullerén [5]	15
Obr. 2 Fázový diagram polymorfni přeměny uhlíku [6]	16
Obr. 3 Struktura diamantu, brilant [8]	16
Obr. 4 Struktura grafitu, grafit [9]	17
Obr. 5 Uhlíková nanotrubička, uhlíková nanopěna [12]	19
Obr. 6 Grafen jako základ pro ostatní uhlíkové materiály: fullerén, nanotrubička a grafit [13]	20
Obr. 7 Výroba uhlíkových vláken z PAN [15]	22
Obr. 8a PAN vlákno – příčný řez [17]	23
Obr. 8b PAN vlákno – podélný pohled [17]	23
Obr. 9 Schéma spřádání vláken na bázi smol [15]	24
Obr. 10 Housle vyrobené z karbonového vlákna [18]	29
Obr. 11 Jednosměrná tkanina spojená mřížkou	34
Obr. 13 Únavové chování kompozitů [22]	36
Obr. 14 Kryt na mobilní telefon vyrobený ze 100% karbonu [23]	37
Obr. 15 Tkanina 6 K TWILL [23]	38
Obr. 16 Tkanina 6 K PLAIN [23]	38
Obr. 17 Předpoklad snížení hmotnosti automobilu s využitím CFRP[25]	40
Obr. 18 Počítačová animace uhlíkové nanotrubičky [29]	42
Obr. 19 Predikce budoucnosti uhlíkových vláken [14]	44

Seznam tabulek

Tab. I Uhlíková vlákna s vysokými mechanickými parametry	26
Tab. II Vlastnosti uhlíkových vláken	27
Tab. III Vlastnosti uhlíkových vláken v závislosti na použitém prekurzoru [14]	28
Tab. IV Přehled využití uhlíkového vlákna	30
Tab. V Přehled společností vyrábějících uhlíková vlákna	31
Tab. VI Typy a vlastnosti vlákna Pyrofil	32
Tab. VII Přehled českých společností obchodujících s uhlíkovými vlákny	33